

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 4月 8日

REC'D 05 JUN 2003

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-104996

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-104996]

出 願 人
Applicant(s):

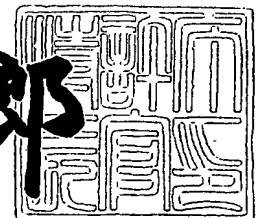
日本ゼオン株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3035835

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002NZ-12

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 61/08

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 2 番 1 号 日本ゼオン
株式会社 総合開発センター内

【氏名】 田口 和典

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 2 番 1 号 日本ゼオン
株式会社 総合開発センター内

【氏名】 角替 靖男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 2 番 1 号 日本ゼオン
株式会社 総合開発センター内

【氏名】 岡田 誠司

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108419

【氏名又は名称】 大石 治仁

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 084000

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006473

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

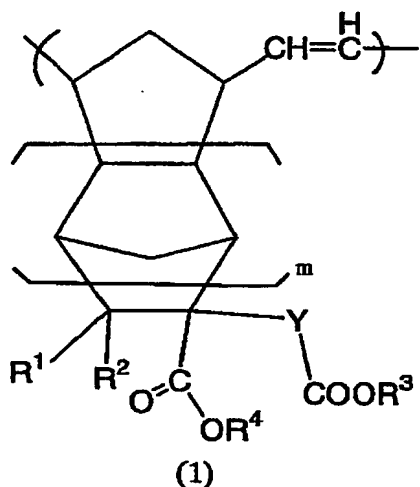
【発明の名称】 ノルボルネン系開環重合体、ノルボルネン系開環重合体
水素化物及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内に、式 (1)

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又はヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表し、Y は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基を表し、m は 0 又は 1 である。) で表される繰り返し単位を有するノルボルネン系開環重合体であって、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより求められる重量平均分子量が 1, 0 0 0 ～ 1, 0 0 0, 0 0 0 であることを特徴とするノルボルネン系開環重合体。

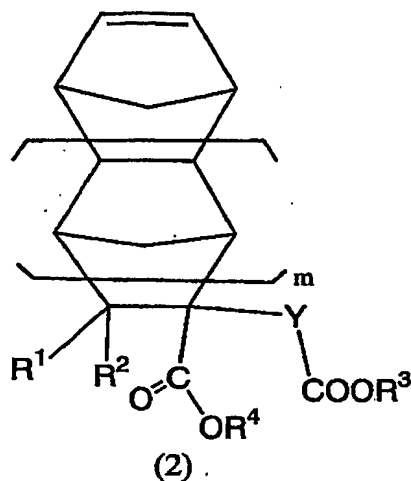
【請求項 2】

前記式 (1) で表される繰り返し単位のうち、前記式 (1) 中の $C(=O)OR^4$ で表される基がエキソ位にある繰り返し単位の割合が、70 モル% 以上である請求項 1 に記載のノルボルネン系開環重合体。

【請求項 3】

式 (2)

【化 2】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 Y 及び m は前記と同じ意味を表す。)で表されるノルボルネン系単量体を、メタセシス反応触媒の存在下に開環メタセシス重合することを特徴とするノルボルネン系開環重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記式(2)で表されるノルボルネン系単量体として、前記式(2)中の式： $C(=O)OR^4$ で表される基がエキソ位にある単量体を、70モル%以上含むものを用いる請求項3に記載のノルボルネン系開環重合体の製造方法。

【請求項 5】

前記メタセシス反応触媒として、ルテニウムカルベン錯体触媒を用いる請求項3又は4に記載のノルボルネン系開環重合体の製造方法。

【請求項 6】

請求項1又は2に記載のノルボルネン系開環重合体の炭素-炭素二重結合を水素化して得られるノルボルネン系開環重合体水素化物であって、前記二重結合の50%以上が水素化されたものであることを特徴とするノルボルネン系開環重合体水素化物。

【請求項 7】

請求項1又は2に記載のノルボルネン系開環重合体の炭素-炭素二重結合を水素化触媒存在下に水素化することを特徴とするノルボルネン系開環重合体水素化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルコキシカルボニル基（カルボキシル基）とアルコキシカルボニルアルキル基（カルボキシアルキル基）とを置換基として有するノルボルネン系単量体を開環重合して得られる開環重合体、及び該開環重合体の水素化物、並びにこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、官能基を置換基として有するノルボルネン系単量体（以下、「官能基含有ノルボルネン系単量体」ともいう。）の開環重合体及びその水素化物が、耐熱性、電気特性、低吸水性等に優れた官能基含有ポリマーとして注目されている。また、該ポリマーは金属やガラス等の無機材料に対する密着性に優れ、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、着色剤、硬化剤、難燃剤等の有機材料との相溶性にも優れるため、広範な複合材料用途への利用が期待されている。

【0003】

従来、官能基含有ポリマーの製造例としては、例えば、シクロペンタジエンと、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイミド等の官能基含有オレフィンとのディールス・アルダー付加反応によって得られる5位若しくは6位、又は5，6位の両方に官能基を置換基として有するノルボルネン系単量体を、メタセシス反応触媒を用いて開環重合することによって得る方法が知られている（特開昭50-58200号公報、特公昭60-43365号公報、Polymer Vol. 39, Number 39, No. 5, pp1007-1014, 1998年、Macromolecules, 第33巻、6239頁、2000年等）。

【0004】

また、官能基含有ポリマーを製造する別の方法として、5位若しくは6位、又は5，6位の両方に官能基を有するノルボルネン系単量体とシクロペンタジエンとが、ディールス・アルダー付加反応した8位若しくは9位、又は8，9位の両

方に官能基を置換基として有するテトラシクロドデセン類を、メタセシス重合触媒の存在下に開環重合する方法が知られている（特開平1-132626号公報、WO01/42332号公報等）。

【0005】

しかしながら、これらの方法においては、製造原料として用いる官能基含有ノルボルネン系単量体の重合反応性が低いため、収率よく開環重合体を得るためには多量の重合触媒を必要とする問題があった。また、官能基含有ノルボルネン系単量体は、官能基を持たないノルボルネン系単量体よりも重合反応性が低いので、これらを共重合しようとしても、多量の官能基含有ノルボルネン系単量体を必要とする上、所望の組成比と分子量をもつ共重合体を得られない場合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、容易に入手することができ、重合反応性が高い官能基含有ノルボルネン系単量体を開環重合して得られるノルボルネン系開環重合体及びその製造方法、並びにこのノルボルネン系開環重合体を水素化して得られるノルボルネン系開環重合体水素化物及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

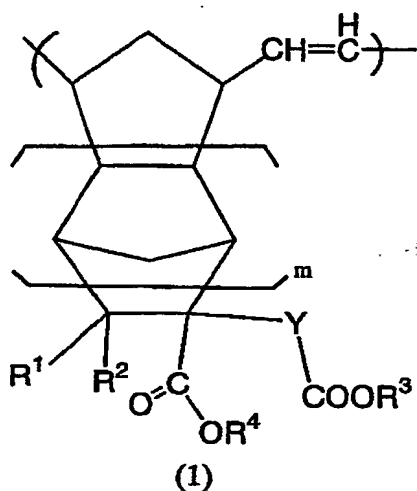
本発明者らは、上記課題の解決を図るべく鋭意研究を重ねた結果、アルコキシカルボニル基（カルボキシル基）とアルコキシカルボニルアルキル基（カルボキシアリル基）とを置換基として有する特定のノルボルネン系単量体を、メタセシス反応触媒の存在下にメタセシス開環重合させると、効率よく目的とするノルボルネン系開環重合体を得られること、及び得られた開環重合体を水素添加することで開環重合体の水素化物を効率よく得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

かくして本発明の第1によれば、分子内に、式（1）

【0009】

【化 3】



【0010】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子又はヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表し、Yは置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表し、mは0又は1である。)で表される繰り返し単位を有するノルボルネン系開環重合体であって、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより求められる重量平均分子量が1,000～1,000,000であることを特徴とするノルボルネン系開環重合体が提供される。

【0011】

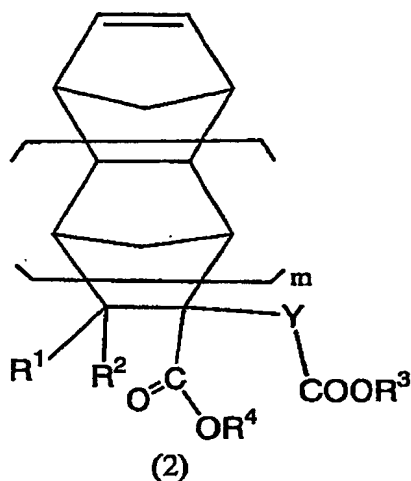
本発明のノルボルネン系開環重合体は、前記式(1)で表される繰り返し単位のうち、前記式(1)中の $C(=O)OR^4$ で表される基がエキソ位にある繰り返し単位の割合が、70モル%以上であるのが好ましい。

【0012】

本発明の第2によれば、式(2)

【0013】

【化 4】



【0014】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、Y及びmは前記と同じ意味を表す。)で表されるノルボルネン系単量体を、メタセシス反応触媒の存在下に開環メタセシス重合することを特徴とするノルボルネン系開環重合体の製造方法が提供される。

【0015】

本発明の製造方法においては、前記式(2)で表されるノルボルネン系単量体として、前記式(2)中の式： $C(=O)OR^4$ で表される基がエキソ位にある単量体を、70モル%以上含むものを用いるのが好ましい。

また、前記メタセシス反応触媒として、ルテニウムカルベン錯体触媒を用いるのが好ましい。

【0016】

本発明の第3によれば、本発明のノルボルネン系開環重合体の炭素-炭素二重結合を水素化して得られるノルボルネン系開環重合体水素化物であって、前記二重結合の50%以上が水素化されたものであることを特徴とするノルボルネン系開環重合体水素化物が提供される。

【0017】

また、本発明の第4によれば、本発明のノルボルネン系開環重合体の炭素-炭素二重結合を水素化触媒存在下に水素化することを特徴とするノルボルネン系開環重合体水素化物の製造方法が提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、1) ノルボルネン系単量体、2) ノルボルネン系開環重合体及びその製造方法、3) ノルボルネン系開環重合体水素化物及びその製造方法の項目に分けて詳細に説明する。

【0019】

1) ノルボルネン系単量体

本発明においては、前記式(2)で表されるノルボルネン系単量体を製造原料として用いる。

前記式(2)において、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子又はヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表す。

【0020】

前記ヘテロ原子を含有する官能基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、フェニル基等が挙げられる。

【0021】

ヘテロ原子は周期律表第15族又は第16族の原子であり、例えば、N、O、P、S、As、Se原子等が挙げられる。また、ハロゲン原子としては、例えば、F、Cl、Br、I原子等が挙げられる。

【0022】

前記ヘテロ原子を含有する官能基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-ブロピル基、イソブロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘブチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の置換基を有しない炭素数1～10のアルキル基；

【0023】

メトキシメチル基、エトキシメチル基、2-メトキシエチル基、3-メトキシ

プロピル基、4-メトキシブチル基等の酸素原子を含む官能基で置換された炭素数1～10のアルキル基；

メチルチオメチル基、エチルチオメチル基、2-メチルチオエチル基、3-メチルチオプロピル基、4-メチルチオブチル基等の硫黄原子を含む官能基で置換された炭素数1～10のアルキル基；

【0024】

ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、2-ジメチルアミノエチル基等の窒素原子を含む官能基で置換された炭素数1～10のアルキル基；

フルオロメチル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基等のハロゲン原子が置換された炭素数1～10のアルキル基；等が挙げられる。

【0025】

前記ヘテロ原子を含有する官能基又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数3～8のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、2-クロロシクロプロピル基、2-メチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、3-フルオロシクロペンチル基、3-メトキシシクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-クロロシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0026】

また、前記ヘテロ原子を含有する官能基又はハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-メトキシフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基等が挙げられる。

【0027】

これらの中でも、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有しない炭素数1～10のアルキル基であるのが好ましく、両方が水素原子であるのが特に好ましい。また、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子又は

置換基を有しない炭素数1～10のアルキル基であるのが好ましく、 R^3 か R^4 の少なくとも一方が水素原子であるのがより好ましく、両方が水素原子であるのが特に好ましい。

【0028】

Yは、置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表す。

置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基は、具体的には、式： $(Cr^1r^2)_n$ で表される基である。式中、 r^1 、 r^2 は炭素原子に結合し、ノルボルネン系単量体の開環重合に対し不活性な基であれば特に制約されない。

【0029】

r^1 、 r^2 としては、例えば、水素原子、置換基を有しない炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子で置換された炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基で置換された炭素数1～6のアルキル基、アルキルチオ基で置換された炭素数1～6のアルキル基、アミノ基又は置換アミノ基で置換された炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいフェニル基等が挙げられる。

これらの中でも、入手が容易であること及び重合反応性が高い等の理由から、 r^1 、 r^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有しない炭素数1～6のアルキル基であるのが好ましく、ともに水素原子であるのが特に好ましい。

【0030】

nは1～5の整数を表し、nは3以下が好ましく、1がより好ましい。また、nが2以上のとき、式： Cr^1r^2 で表される基は同一でも相異なってもよい。

【0031】

前記式(2)で表されるノルボルネン系単量体において、mは0又は1を表し、合成・精製が容易であること、及び目的とする開環重合体が効率よく得られること等の観点から、mが0であるのが好ましい。

【0032】

また、前記式(2)で表されるノルボルネン系単量体においては、前記式(2)中の式： $C(=O)OR^4$ で表される基がエキソ位にある単量体の割合は、好

ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上である。式：C(=O)OR⁴で表される基がエキソ位にある単量体を多く含むものを用いることにより、より効率よく開環重合体を得ることができる。

【0033】

前記式(2)で表されるノルボルネン系単量体の具体例としては、mが0であるノルボルネン系単量体として、5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-(2'-カルボキシ)エチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-(3'-カルボキシ)プロピル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-6-メチル-2-ノルボルネン等のカルボン酸基を2個有するノルボルネン類；

【0034】

5-カルボキシ-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-エトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-n-プロポキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-イソプロポキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-n-ブトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-tert-ブトキシカルボニルメチル-3-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-(2'-メトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-(2'-エトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-(3'-メトキシカルボニル)プロピル-2-ノルボルネン、5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-6-メチル-2-ノルボルネン、

【0035】

5-メトキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-n-プロポキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-イソプロポキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-n-ブトキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-tert-ブトキシカルボニル-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(2'-カルボキシ)エチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボ

ニル-5-(2'-カルボキシ)エチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(3'-カルボキシ)プロピル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-(2'-カルボキシ)プロピル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(4'-カルボキシ)ブチル-2-ノルボルネン等のカルボン酸基とエステル基とを有するノルボルネン類；

【0036】

5-メトキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-エトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-エトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-n-プロポキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-イソプロポキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-n-ブトキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-tert-ブトキシカルボニル-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(2'-メトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-(2'-メトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(2'-エトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-(2'-エトキシカルボニル)エチル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(3'-メトキシカルボニル)プロピル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-5-(3'-メトキシカルボニル)プロピル-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-5-(4'-メトキシカルボニル)ブチル-2-ノルボルネン等のエステル基を2個有するノルボルネン類；等が挙げられる。

【0037】

また、mが1であるテトラシクロドデセン類としては、上記ノルボルネン系単量体にさらにシクロペンタジエンが付加した化合物を挙げることができる。

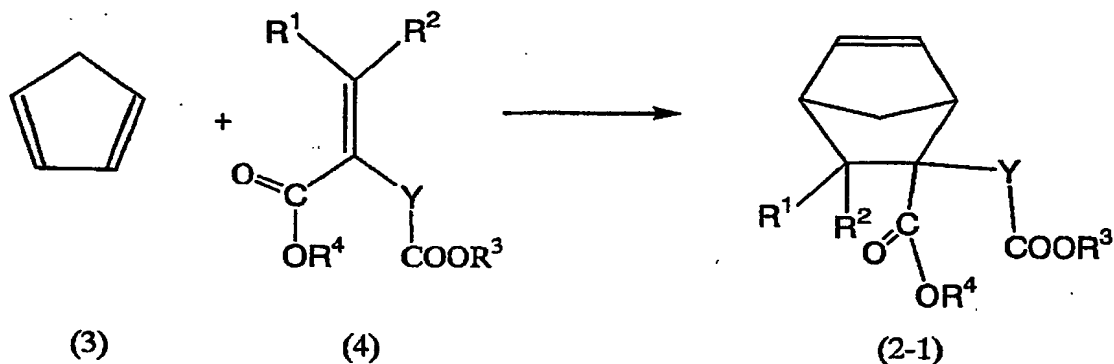
【0038】

前記式(2)で表されるノルボルネン系単量体は、例えば、次のようにして、

容易に製造することができる。

【0039】

【化5】



【0040】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ 及び Y は前記と同じ意味を表す。)

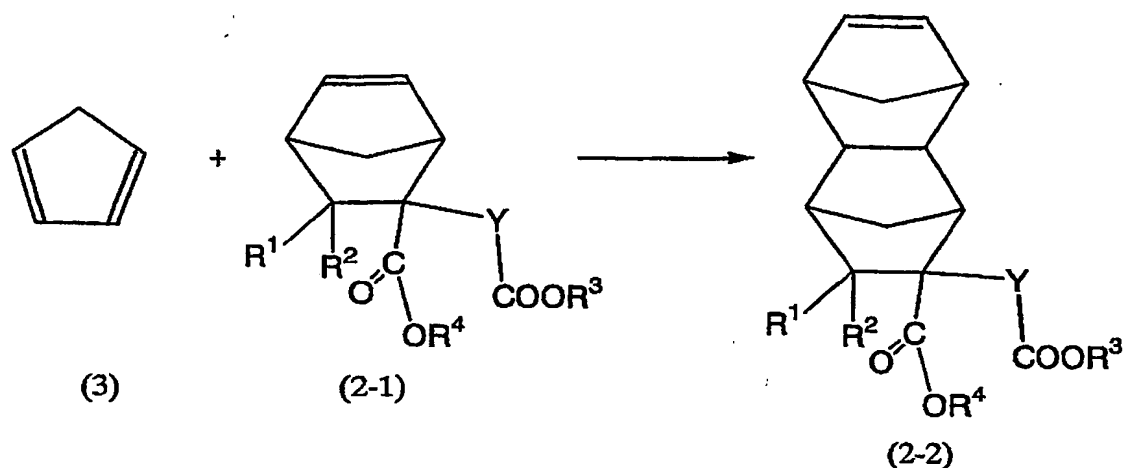
すなわち、式(2)で表されるノルボルネン系単量体のうち、 m が0であるノルボルネン系単量体(2-1)は、シクロペンタジエン(3)と、オレフィン化合物(4)とのディールス・アルダー付加反応により得ることができる。この反応によれば、式： $C(=O)OR^4$ で表される基がエキソ位にある単量体(2-1)を、70モル%以上、好ましくは80モル%以上含有するものが容易に得られるので好ましい。

【0041】

また、 m が1であるテトラシクロドデセン類(2-2)は、上記ディールス・アルダー付加反応で得られたノルボルネン系単量体(2-1)と、シクロペンタジエン(3)とのディールス・アルダー付加反応により得ることができる(下記反応式)。

【0042】

【化 6】



【0043】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ 及び Y は、前記と同じ意味を表す。)

いずれの反応においても、反応液を蒸留法、カラムクロマトグラフィー法、再結晶化法等の公知の分離・精製手段により精製して、目的とする式(2-1)及び(2-2)で表されるノルボルネン系単量体を、効率よく単離することができる。

【0044】

2) ノルボルネン系開環重合体及びその製造方法

本発明のノルボルネン系開環重合体は、分子内に、前記式(1)で表されるノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位を有する。前記ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位の全繰り返し単位に対する割合は、重合体の製造目的によって任意に選択することができるが、耐熱性、電気特性、低吸水性と密着性、相溶性のバランスを考慮すると、1~90%が好ましく、1~80%がより好ましい。ノルボルネン系開環重合体に含まれる式(1)で表される繰り返し単位の全繰り返し単位に対する割合は、例えば、得られた開環重合体の 1H -NMRスペクトルを測定することにより求めることができる。

【0045】

ノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量は特に制限されないが、通常、1,000~1,000,000、好ましくは3,000~500,000、より好ましくは5,000~50,000である。前記開環重合体の重量平均分子量

(Mw) は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算値として求められる値である。

【0046】

また、本発明のノルボルネン系開環重合体においては、前記式 (1) で表される繰り返し単位のうち、前記式 (1) 中の $C(=O)OR^4$ で表される基がエキソ位にある繰り返し単位の割合が、70モル%以上であるのが好ましく、80モル%以上であるのがより好ましい。

【0047】

本発明のノルボルネン系開環重合体は、(i)前記式 (2) で表されるノルボルネン系単量体の1種を単独重合して得られるものであっても、(ii)前記式 (2) で表されるノルボルネン系単量体の2種以上を共重合して得られるものであっても、(iii)前記式 (2) で表されるノルボルネン系単量体の少なくとも1種と、ノルボルネン系単量体と共重合可能な他の任意のモノマーとを共重合して得られるものであってもよい。

【0048】

前記(iii)において用いる他の任意モノマーとしては、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキセニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、テトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-ドデセン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-ドデセン等の置換基を有しない、又は置換基として炭化水素基を有するノルボルネン系モノマー；5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸無水物、2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸イミド、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-3-ドデセン、8-メチル-

8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-
 ードデセン等の官能基を有するモノマー；シクロペンテン、シクロオクテン等の
 単環の環状オレフィン類；シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオ
 クタジエン等の環状ジオレフィン類；等が挙げられる。中でも、置換基を有しな
 い、又は置換基として炭化水素基を有するノルボルネン系モノマーが、所望の組
 成比と分子量を持つ共重合体を容易に得ることが出来るので好ましい。

【0049】

本発明のノルボルネン系開環重合体は、前記式(2)で表されるノルボルネン
 系単量体の少なくとも1種を、メタセシス反応触媒の存在下に開環メタセシス重
 合することにより製造することができる。

【0050】

メタセシス反応触媒は、周期表第4～8族遷移金属化合物であって、前記式(2)
 で表されるノルボルネン系単量体を開環メタセシス重合する触媒であればど
 のようなものでもよい。例えば、Olefin Metathesis and
 Metathesis Polymerization (K. J. Ivin
 and J. C. Mol, Academic Press, San Diego
 1997)に記載されているような開環メタセシス反応触媒が使用できる。

【0051】

開環メタセシス反応触媒としては、例えば、(a) 遷移金属化合物と助触媒と
 して機能するアルキル化剤又はルイス酸との組み合わせによる開環メタセシス重
 合触媒、(b) 周期表第4～8族遷移金属-カルベン錯体触媒、(c) メタラシ
 クロブタン錯体触媒等が挙げられる。これらのメタセシス反応触媒は単独で、あ
 るいは2種類以上を混合して使用することができる。これらの中でも、助触媒を
 必要とせず、しかも高活性であることから、前記(b)の周期表第4～8族の遷
 移金属-カルベン錯体触媒を使用するのが好ましく、ルテニウムカルベン錯体触
 媒の使用が特に好ましい。

【0052】

前記(a)の遷移金属ハロゲン化合物の具体例としては、 MoBr_2 、 MoBr_3 、 MoBr_4 、 MoCl_4 、 MoCl_5 、 MoF_4 、 MoOCl_4 、 MoO

F_4 、等のモリブデンハロゲン化物； WBr_2 、 WCl_2 、 WBr_4 、 WCl_4 、 WCl_5 、 WCl_6 、 WF_4 、 WI_2 、 $WOBr_4$ 、 $WOC1_4$ 、 WOF_4 、 $WCl_4(OC_6H_4Cl_2)_2$ 等のタングステンハロゲン化物； $VOCl_3$ 、 $VOBr_3$ 等のバナジウムハロゲン化物； $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 等のチタンハロゲン化物；等が挙げられる。

【0053】

また、助触媒として機能する有機金属化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、 n -ブチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイド、ジエチルアルミニウムモノヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等の有機アルミニウム化合物；

【0054】

テトラメチルスズ、ジエチルジメチルスズ、テトラエチルスズ、ジブチルジエチルスズ、テトラブチルスズ、テトラオクチルスズ、トリオクチルスズフロリド、トリオクチルスズクロリド、トリオクチルスズブロミド、トリオクチルスズアイオダイド、ジブチルスズジフロリド、ジブチルスズジクロリド、ジブチルスズジブロミド、ジブチルスズジアイオダイド、ブチルスズトリフロリド、ブチルスズトリクロリド、ブチルスズトリブロミド、ブチルスズトリアイオダイド等の有機スズ化合物；

【0055】

メチルリチウム、エチルリチウム、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、フェニルリチウム等の有機リチウム化合物； n -ペンチルナトリウム等の有機ナトリウム化合物；メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムブロミド、 n -プロピルマグネシウムブロミド、 t -ブチルマグネシウムクロリド、アリアルマグネシウムクロリド等の有機マグネシウム化合物；ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物；ジエチルカドミウム等の有

機カドミウム化合物；トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリ-*n*-ブチルホウ素、トリフェニルホウ素、トリス（パーフルオロフェニル）ホウ素、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレート等の有機ホウ素化合物；等が挙げられる。

【0056】

前記（b）の周期表第4～8族遷移金属-カルベン錯体触媒としては、例えば、タングステンアルキリデン錯体触媒、モリブデンアルキリデン錯体触媒、レニウムアルキリデン錯体触媒、ルテニウムカルベン錯体触媒等が挙げられる。

【0057】

前記タングステンアルキリデン錯体触媒の具体例としては、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 等が挙げられる。

【0058】

モリブデンアルキリデン錯体触媒の具体例としては、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(BIPHEN)$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(BINO)(THF)$ 等が挙げられる。

【0059】

レニウムアルキリデン錯体触媒の具体例としては、 $\text{Re}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{O}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ 、 $\text{Re}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{O}-2\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Re}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Re}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 、 $\text{Re}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{O}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ 等が挙げられる。

【0060】

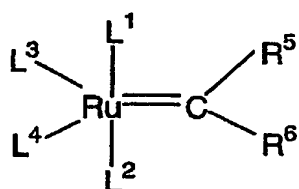
上記式中、 Pr^i はイソプロピル基を、 Bu^t はtert-ブチル基を、Meはメチル基を、Phはフェニル基を、BIPHENは5,5',6,6'-テトラメチル-3,3'-ジ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジオキシ基を、BINOは1,1'-ジナフチル-2,2'-ジオキシ基を、THFはテトラヒドロフランをそれぞれ表す。

【0061】

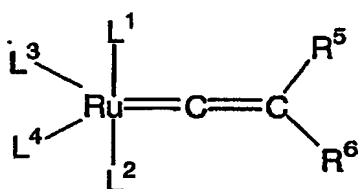
また、ルテニウムカルベン錯体触媒の具体例としては、下記の式(A)又は式(B)で表される化合物が挙げられる。

【0062】

【化7】



(A)



(B)

【0063】

上記式(A)及び(B)中、 $=\text{CR}^5\text{R}^6$ 及び $=\text{C}=\text{CR}^5\text{R}^6$ は、反応中心のカルベン炭素を含むカルベン化合物である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して水素原子又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基を表し、これらのカルベン化合物はヘテロ原子を含有していてもいなくてもよい。 L^1 はヘテロ原子含有

カルベン化合物を表し、 L^2 はヘテロ原子含有カルベン化合物又は任意の中性の電子供与性化合物を表す。

【0064】

ここで、ヘテロ原子含有カルベン化合物とは、カルベン炭素及びヘテロ原子とを含有する化合物をいう。 L^1 及び L^2 の両方又 L^1 は、ヘテロ原子含有カルベン化合物であり、これらに含まれるカルベン炭素にはルテニウム金属原子が直接に結合しており、ヘテロ原子を含む基が結合している。 L^3 及び L^4 は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。また、 R^5 、 R^6 、 L^1 、 L^2 、 L^3 及び L^4 の2個、3個、4個、5個又は6個は、互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。また、ヘテロ原子の具体例としては、N、O、P、S、As、Se原子等を挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S原子等が好ましく、N原子が特に好ましい。

【0065】

前記式(A)及び式(B)において、アニオン(陰イオン)性配位子 L^3 、 L^4 は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ジケトネート基、アルコキシ基、アリアルオキシ基やカルボキシル基等の酸素を含む炭化水素基；塩化シクロペンタジエニル基等のハロゲン原子で置換された脂環式炭化水素基等を挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

【0066】

L^2 が中性の電子供与性化合物の場合は、 L^2 は中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニル類、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類等が挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類やピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

【0067】

前記一般式 (A) で表されるルテニウム錯体触媒としては、例えば、ベンジリデン (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (3-メチル-2-ブテン-1-イリデン) (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (1, 3-ジメシチル-オクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン [1, 3-ジ (1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (トリシクロヘキシルホスフィン) (1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジイソプロピルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン) (エトキシメチレン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) ピリジニルルテニウムジクロリド等のヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が結合したルテニウムカルベン錯体；

【0068】

ベンジリデンビス (1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド等の2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合したルテニウムカルベン錯体；等が挙げられる。

【0069】

また、前記一般式 (B) で表されるルテニウム錯体触媒としては、例えば、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (フェニルビニリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(t-ブチルビニリデン) (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ビス (1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリ

ド等が挙げられる。

また、(c) のメタラシクロブタン錯体の具体例としては、チタナシクロブタン類等が挙げられる。

【0070】

メタセシス反応触媒の使用量は、触媒に対する単量体のモル比で、触媒：単量体＝1：100～1：2,000,000、好ましくは1：500～1：1,000,000、より好ましくは1：1,000～1：500,000である。触媒量が前記モル比よりも多すぎると触媒除去が困難となることがあり、少なすぎると十分な重合活性が得られないことがある。

【0071】

メタセシス反応触媒を用いるノルボルネン系単量体の開環重合は、溶媒中又は無溶媒で行なうことができる。重合反応終了後、生成した重合体を単離することなく、そのまま水素化反応を行う場合は、溶媒中で重合するのが好ましい。

【0072】

用いる溶媒は生成する重合体を溶解し、かつ重合反応を阻害しない溶媒であれば特に限定されない。

用いる溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等の含窒素系炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、エチルメチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル等のエステル類；クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；等が挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、エーテル類、

ケトン類又はエステル類の使用が好ましい。

【0073】

溶媒中のノルボルネン系単量体の濃度は、好ましくは1～50重量%、より好ましくは2～45重量%、さらに好ましくは5～40重量%である。ノルボルネン系単量体の濃度が1重量%未満では重合体の生産性が悪くなることがあり、50重量%を超えると重合後の粘度が高すぎて、その後の水素化等が困難となることがある。

【0074】

メタセシス反応触媒は溶媒に溶解して反応系に添加してもよいし、溶解させることなくそのまま添加してもよい。触媒溶液を調製する溶媒としては、前記重合反応に用いる溶媒と同様の溶媒が挙げられる。

【0075】

また、重合反応においては、重合体の分子量を調整するために分子量調整剤を反応系に添加することができる。分子量調整剤としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン；スチレン、ビニルトルエン等のスチレン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のエーテル類；アリルクロライド等のハロゲン含有ビニル化合物；酢酸アリル、アリルアルコール、グリシジルメタクリレート等酸素含有ビニル化合物；アクリロニトリル、アクリルアミド等の窒素含有ビニル化合物等を用いることができる。前記式(2)で表されるノルボルネン系単量体に対して、分子量調整剤を0.1～100モル%使用することにより、所望の分子量を有する重合体を得ることができる。

【0076】

重合温度は特に制限はないが、通常、 -100°C ～ $+200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -50°C ～ $+180^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは -30°C ～ $+160^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは 0°C ～ $+140^{\circ}\text{C}$ である。重合時間は、通常1分から100時間であり、反応の進行状況に応じて適宜調節することができる。

【0077】

3) ノルボルネン系開環重合体水素化物及びその製造方法

本発明のノルボルネン系開環重合体水素化物は、本発明のノルボルネン系開環重合体の炭素－炭素二重結合が水素化されたものである。

本発明のノルボルネン系開環重合体水素化物において、炭素－炭素二重結合の水素化された割合（水素化率）は、通常50%以上であり、耐熱性の観点から、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

【0078】

ノルボルネン系開環重合体水素化物の水素化率は、例えば、ノルボルネン系開環重合体の¹H-NMRスペクトルにおける炭素－炭素二重結合に由来するピーク強度と、水素化物の¹H-NMRスペクトルにおける炭素－炭素二重結合に由来するピーク強度とを比較することにより求めることができる。

【0079】

ノルボルネン系開環重合体の水素化反応は、例えば、水素化触媒の存在下に、水素ガスを用いてノルボルネン系開環重合体の主鎖中の炭素－炭素二重結合を飽和単結合に変換することにより行なうことができる。

【0080】

用いる水素化触媒は均一系触媒、不均一系触媒等、特に限定されず、オレフィン化合物の水素化に際して一般的に用いられているものを適宜使用することができる。

【0081】

均一系触媒としては、例えば、酢酸コバルトとトリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナートとトリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリドと*n*-ブチルリチウムの組み合わせ、ジルコノセンジクロリドと*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネートとジメチルマグネシウム等の遷移金属化合物とアルカリ金属化合物の組み合わせからなるチーグラ系触媒；

【0082】

前記開環メタセシス反応触媒の項で記述したルテニウムカルベン錯体触媒、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、特開平7-2929、特開平7-149823、特開平11-109460、特開平11-158256、

特開平11-193323、特開平11-109460等に記載されているルテニウム化合物からなる貴金属錯体触媒；等が挙げられる。

【0083】

不均一系触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム等の金属を、カーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタン等の担体に担持させた触媒が挙げられる。より具体的には、例えば、ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナ等を用いることができる。これらの水素化触媒は単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0084】

これらの中でも、ノルボルネン系開環重合体に含まれる官能基の変性等の副反応を起こすことなく、該重合体中の炭素-炭素二重結合を選択的に水素化できる点から、ロジウム、ルテニウム等の貴金属錯体触媒及びパラジウム／カーボン等のパラジウム担持触媒の使用が好ましく、ルテニウムカルベン錯体触媒、パラジウム担持触媒の使用がより好ましい。

【0085】

前述したルテニウムカルベン錯体触媒は、開環メタセシス反応触媒及び水素化触媒として使用することができる。この場合には、開環メタセシス反応と水素化反応を連続的に行なうことができる。

【0086】

また、ルテニウムカルベン錯体触媒を使用して開環メタセシス反応と水素化反応を連続的に行う場合、エチルビニルエーテル等のビニル化合物や α -オレフィン等の触媒改質剤を添加して該触媒を活性化させてから、水素化反応を開始する方法も好ましく採用される。さらに、トリエチルアミン、N，N-ジメチルアセトアミド等の塩基を添加して活性を向上させる方法を採用するのも好ましい。

【0087】

水素化反応は、通常、有機溶媒中で行なわれる。有機溶媒としては、生成する水素化物の溶解性により適宜選択することができ、前記重合溶媒と同様の有機溶

媒を使用することができる。したがって、重合反応後、溶媒を入れ替えることなく、反応液又は該反応液から開環メタセシス反応触媒をろ別して得られるろ液に水素化触媒を添加して反応させることもできる。

【0088】

水素化反応の条件は、使用する水素化触媒の種類に応じて適宜選択すればよい。水素化触媒の使用量は、開環重合体100重量部に対して、通常0.01～50重量部、好ましくは0.05～20重量部、より好ましくは0.1～10重量部である。反応温度は、通常-10℃～+250℃、好ましくは-10℃～+210℃、より好ましくは0℃～+200℃である。-10℃未満では反応速度が遅くなり、逆に250℃を超えると副反応が起こりやすくなる。水素の圧力は、通常0.01～10.0MPa、好ましくは0.05～8.0MPa、より好ましくは0.1～5.0MPaである。水素圧力が0.01MPa未満では水素化速度が遅くなり、10.0MPaを超えると高耐圧反応装置が必要となる。

【0089】

水素化反応の時間は、水素化率を制御するために適宜選択される。反応時間は、通常0.1～50時間の範囲であり、重合体中の主鎖の炭素-炭素二重結合のうち50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、最も好ましくは90%以上を水素化することができる。

【0090】

以上のようにして得られるノルボルネン系開環重合体及び水素化物は、耐熱性や電気特性等に優れる。従って、プラスチックレンズ、球形レンズ、非球形レンズ、複写機レンズ、ビデオカメラコンバータレンズ、光ディスク用ピックアップレンズ、車両部品用レンズ等の耐熱性光学部品材料；半導体封止用材料、半導体アンダーフィルム用材料、半導体保護膜用材料、液晶封止用材料、回路基材材料、回路保護用材料、平坦化膜材料、電気絶縁膜材料等の電子部品用材料；等の用途に好適に使用することができる。

【0091】

【実施例】

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明は下記の実施例に限

定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0092】

(1) 重量平均分子量

重量平均分子量 (M_w) は、開環重合体又は水素化物をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により測定して、ポリスチレン換算して求めた。

(2) モノマー組成比及び水素化率

共重合体の組成比及び水素化物の水素化率 (%) は、 ^1H -NMR スペクトル測定により求めた。

(3) 重合転化率

重合転化率 (%) は、ガスクロマトグラフィーの測定により求めた。

【0093】

製造例 1 5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネンの製造

攪拌機付きガラス反応器にジオキサン 90 部、イタコン酸 50 部及びシクロペンタジエン 30 部を仕込み、還流温度で 5 時間攪拌した。溶媒を減圧除去し、残渣に水を加えて得られた析出物を乾燥して白色結晶を得た。 ^1H -NMR 測定により、この結晶が 5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン (式 (2) において、 $R^1 \sim R^4$ が全て水素原子、Y がメチレン基、m が 0 である化合物に相当する。) であり、ノルボルネン環の 5 位に直接結合したカルボキシル基の 80 % がエキソ位にあることを確認した。

【0094】

製造例 2 5-カルボキシ-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネンの製造

イタコン酸 50 部をイタコン酸モノメチルエステル 55 部に代えた以外は、製造例 1 と同様にして結晶を得た。 ^1H -NMR 測定により、このものが 5-カルボキシ-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン (式 (2) において、 R^1 、 R^2 及び R^4 が水素原子、 R^3 がメチル基、Y がメチレン基、m が 0 である化合物に相当する。) であり、ノルボルネン環の 5 位に直接結合したカルボ

キシル基の80%がエキソ位にあることを確認した。

【0095】

製造例3 5-カルボキシ-2-ノルボルネンの製造

イタコン酸50部をアクリル酸27部に代えた以外は、製造例1と同様にして結晶を得た。¹H-NMR測定により、このものが5-カルボキシ-2-ノルボルネンであり、ノルボルネン環の5位に直接結合したカルボキシル基の10%がエキソ位にあることを確認した。

【0096】

実施例1 5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネンの開環重合体の製造

窒素置換したガラス反応器内にテトラヒドロフラン (THF) 300部、製造例1で得た5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン (CCMN) 30部、及び連鎖移動剤として1-ヘキセンを0.7部加えた後、80℃に加熱した。これに、重合触媒であるベンジリデン (1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリドのTHF溶液 (0.162重量%溶液) 4.5部を加え、80℃で3時間加熱攪拌して、重合体溶液を得た。重合体溶液の一部を採取して分析したところ、重合転化率は99%以上、重量平均分子量 (Mw) (ポリスチレン換算) は18,000であった。また、¹H-NMR測定により、この重合体が、式(1)の構造を有する開環重合体であることを確認した。

【0097】

実施例2 テトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]ドデカ-3-エンと5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネンとの開環共重合体の製造

単量体として、テトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]ドデカ-3-エン (TCD) 15部と、製造例1で得た5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン (CCMN) 18.4部 (モノマー組成: TCD/CCMN = 50/50 (モル/モル)) との混合物を用い、1-ヘキセンの使用量を0.16部とした以外は、実施例1と同様にして重合を行った。重合転化率は9

8%であり、得られた開環共重合体中のモノマー組成比はTCD/CCMN=50/50(モル/モル)、重量平均分子量(Mw)は34,400であった。

【0098】

実施例3 テトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]ドデカ-3-エンと5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネンとの開環共重合体水素化物の製造

攪拌機付きオートクレーブに、実施例2で得られた重合体溶液を全量加え、オートクレーブ内を窒素置換し、次いで、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド1.38部、及びエチルビニルエーテル1.3部をトルエン13部に溶解した水素化触媒溶液を添加し、水素圧4.5MPa、160℃で4時間水素化を行った。水素化反応液を多量のメタノールに注いで固形分を完全に析出させた。固形分をろ取し、洗浄後、70℃で12時間減圧乾燥し、開環重合体水素化物を得た。このものの重量平均分子量(Mw)は10,000であり、¹H-NMRよりカルボキシ基が完全に保存されていること、及び水素化率が99%以上であることを確認した。

【0099】

実施例4 テトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]ドデカ-3-エンと5-カルボキシ-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネンとの開環共重合体の製造

単量体として、テトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]ドデカ-3-エン(TCD)15部と、製造例2で得た5-カルボキシ-5-メトキシカルボニルメチル-2-ノルボルネン(CMCMN)19.7部(モノマー組成:TCD/CMCMN=50/50(モル/モル))との混合物を用いた以外は、実施例2と同様にして重合を行った。重合転化率は99%以上であり、得られた開環共重合体中のモノマー組成比はTCD/CMCMN=50/50(モル/モル)、重量平均分子量(Mw)は36,100であった。

【0100】

比較例1 5-カルボキシ-2-ノルボルネンの開環重合体の製造

実施例1において、5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-2-ノルボルネン

ン 3 0 部に代えて、ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプトー 5 - エン - 2 - カルボン酸 3 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして重合反応を行なった。重合転化率は 2 2 % であり、得られた開環重合体の重量平均分子量 (M w) は 6 , 8 0 0 であった。

【 0 1 0 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、アルコキシカルボニル基 (カルボキシル基) とアルコキシカルボニルアルキル基 (カルボキシアルキル基) とを置換基として有する特定のノルボルネン系単量体を用いて、メタセシス反応触媒の存在下に開環重合することにより、工業的に有利にノルボルネン系開環重合体及びノルボルネン系開環重合体水素化物を製造することができる。

【 0 1 0 2 】

本発明に用いるノルボルネン系単量体は重合反応性が高いので、メタセシス反応触媒の使用量が少なくて済み、かつ官能基を持たないノルボルネン系単量体と共重合して所望の組成比と分子量を持つ共重合体を容易に製造することができる。

また、本発明のノルボルネン系開環重合体及びノルボルネン系開環重合体水素化物は、耐熱性や電気特性等に優れるので、耐熱性光学部品材料、電子部品用材料等として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

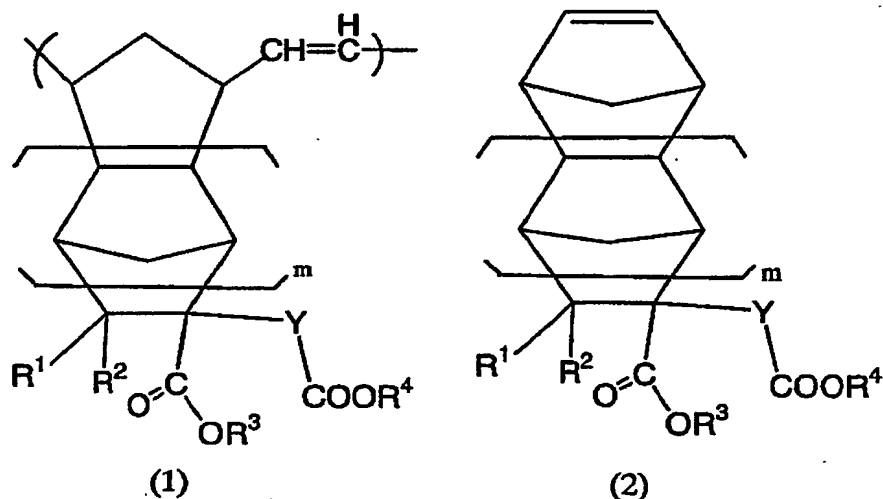
【課題】

特定の官能基を有するノルボルネン系単量体（２）を開環メタセシス重合して得られるノルボルネン系開環重合体（開環重合体）及びその製造方法、開環重合体、該開環重合体を水素化して得られるノルボルネン系開環重合体水素化物（水素化物）及びその製造方法を提供する。

【解決手段】

分子内に繰り返し単位（１）を有し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法により測定される重量平均分子量が１，０００～１，０００，０００である開環重合体およびその製造方法、並びに前記開環重合体の二重結合のうち５０％以上が水素化されてなる水素化物およびその製造方法。

【化１】



（式中、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基等を、Y はメチレン基等を、m は 0 又は 1 をそれぞれ表す。）

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-104996
受付番号	50200503253
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 5月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 4月 8日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	日本ゼオン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.